



PATENT  
789-150P

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicants: Baoping HAN et al. Conf.: 2065  
Serial No.: 10/035,195 Art Unit: Not assigned  
Filed: January 4, 2002 Examiner: Not assigned  
For: PROCESS FOR HYDROCONVERTING A HEAVY  
HYDROCARBON CHARGESTOCK

CLAIM FOR PRIORITY

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 20231

April 1, 2012

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. §119 and 37 C.F.R. §1.55(a), applicants hereby claim the right of priority based on the following application:

<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
CHINA	01106017-4	January 5, 2001

A certified copy of the priority document is attached.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§1.16 or 1.17, particularly extension of time fees.

Respectfully submitted,  
BIRCH, STEWART, KULASCH & BIRCH, LLP

By James M. Slattery  
James M. Slattery, #28,380

789-150P  
Attachments  
ENC:REG:1A

P. O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-5000



## CERTIFICATE

The appendix to the present certificate is the following copy of the patent application submitted to the Chinese Patent Office

Filing date: Jan 5, 2001

Application No.: 01106017.4

Class of application: Invention

Title of invention: A process for hydroconverting a heavy hydrocarbon  
chargestock

Applicant(s): 1. China Petroleum & Chemical Corporation  
2. Fushun Research Institute of Petroleum and  
Petrochemicals, SINOPEC Corp.

Inventor(s): 1. HAN, Baoping  
2. JIANG, Lijing  
3. SHI, Youliang  
4. PENG, Pai  
5. JIN, Mei  
6. HAN, Zhaoming

Jingchuan, WANG

Commissioner of China State

Intellectual Property Office

Jan 9, 2002



# 证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2001 01 05

申 请 号： 01 1 06017.4

申 请 类 别： 发明专利

发明创造名称： 一种重质烃类进料加氢改质的方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司  
抚顺石油化工研究院

发明人或设计人： 卞保平；蒋立敬；石友良；彭派；晋梅；韩照明

中华人民共和国  
国家知识产权局局长

王景川

2002 年 1 月 9 日

## 权利要求书

---

1、 一种重质烃类进料加氢改质的方法，包括：将均相催化剂首先与重质烃类原料、氢气混合进入加热炉，加热到悬浮床反应器所需的温度后以上流的方式进入反应器进行临氢热裂化反应，而固体粉末催化剂或添加剂则从反应器顶部和底部之间某部进入反应器，与均相催化剂共同完成渣油的转化反应。

2、 按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述固体粉末催化剂或添加剂是从距反应器底部开始  $1/4-3/4$  反应器总长的位置注入的。

3、 按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述渣油转化反应生成的总油气和带炭催化剂的混合物，由反应器出来后进入气液固三相分离器，分离出含氢气体、液体油相、固体催化剂相。

4、 按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述反应器中临氢热裂化反应条件为：反应温度为  $300^{\circ}\text{C}-600^{\circ}\text{C}$ ，平均液时体积空速为  $0.1-2\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比为  $100-2000$ ，反应压力为  $6.0-20\text{MPa}$ 。

5、 按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述反应器中临氢热裂化反应条件为：反应温度为  $400^{\circ}\text{C}-500^{\circ}\text{C}$ ，平均液时体积空速为  $0.3-1.5\text{h}^{-1}$ ，氢油体积比  $300-1500$ ，反应压力为  $8.0-15\text{MPa}$ 。

6、 按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述均相催化剂选自油溶性催化剂和水溶性催化剂中的一种或几种，催化剂的添加量以反应器重质烃类进料总重量为基准，为  $0.01-1.0\%$ 。

7、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述均相催化剂的添加量以反应器重质烃类进料总重量为基准，为 0.01-0.1%。

8、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述均相催化剂是水溶性催化剂。

9、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述固体粉末催化剂或添加剂添加量以反应器重质烃类进料总重量为基准，为 0.01-4.0%。

10、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述固体粉末催化剂或添加剂是废加氢催化剂。

11、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述固体粉末催化剂或添加剂这类固体粉末催化剂或添加剂的至少 50w% 颗粒直径小于  $45\mu\text{m}$ 。

12、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述固体粉末催化剂或添加剂颗粒是由烃类进料携带进入反应器的。

13、按照权利要求 1 所述的重质烃类进料加氢改质的方法，其特征在于所述分离出的含氢气体进入洗气装置、提纯装置，净化后的氢气再循环回反应系统。

# 说明书

## 一种重质烃类进料加氢改质的方法

本发明涉及一种重质烃类进料催化加氢改质方法，具体地说，本发明涉及一种重质烃类临氢热裂化的新工艺。

随着原油的日益变重以及对轻质油品需求的日益增加，重油轻质化已成为炼油工作者的主要任务。重油加氢改质是重油轻质化的主要方法之一，其不但能大量脱去渣油中的金属、硫、氮等有害杂质，还能使重、渣油裂解成高价值的低沸点组分。目前，世界上已工业化或技术成熟的渣油加氢工艺有固定床、移动床、沸腾床及悬浮床四大类，其中固定床工艺应用较广，也最成熟。但该工艺一般需要在高压、低空速下操作，并且加工劣质油时催化剂易失活，床层易堵塞，使工艺装置运转周期短，因此，通常仅加工残炭和金属含量不高的原料。移动床与沸腾床工艺虽可加工劣质重油，但投资较高。渣油悬浮床加氢工艺主要用于劣质重油的轻质化，其不但操作压力低、空速高，而且投资也相对较低。因此各大石油公司都在竞相研究开发悬浮床加氢工艺。

悬浮床加氢工艺都是采用细粉状或液体均相催化剂（或添加剂）与原料油混合再与氢气共同以上流形式进入反应器完成临氢热裂解反应，不同之处在于其所使用的催化剂不同。早期的悬浮床加氢技术大都采用固体粉末态的催化剂，如德国 VEBA 公司开发的 VCC 工艺采用褐煤或焦炭磨细后作装置的添加剂。CANMET 工艺申请的相关专利 US4299685、CA1276902、US4999328、

7

CN1035836、CN1042174 中涉及了用于悬浮床工艺的防焦剂、烟道灰尘、负载 Fe、Co、Mo、Zn 等金属盐的煤粉、焦煤粉和硫酸铁、铁煤糊以及超细硫酸铁等。委内瑞拉 INTEVEP 公司研究开发的 HDH 工艺是以含 Ni、V 的天然矿物细粉作催化剂。UOP 公司的 Aurabon 工艺是采用细粉状硫化钒作催化剂，而千代田公司则是将工业废 HDS 催化剂粉末用于渣油中压悬浮床加氢。众所周知，渣油悬浮床加氢工艺中的固体粉末催化剂（或添加剂）的作用并不在于促进裂化反应。小型试验表明（K. Kretschmar et.al, Erd Oel und Kohle, 39, 9, 418），加入或不加入添加剂时液体收率相近，加入添加剂后不会改变  $C_1$ — $C_4$  气体产率，但对烃的分布有点影响。其主要作用在于吸附热裂化过程中生成的大分子自由基（它们是焦炭的前身物），使它们在氢气氛中得到加氢，抑制其进一步缩合生成焦炭，同时反应中生成的少量焦炭和从沥青质、胶质上脱除的金属也会沉积在添加剂上。另外在物理上，固体粉末催化剂（或添加剂）还能起到阻碍中间相凝聚成大颗粒作用。但由于固体粉末催化剂（或添加剂）的分散度不高，而使其加氢活性较低，因此，渣油悬浮床加氢工艺装置在较高转化率运转时不能有效抑制反应结焦，使装置稳定运转的时间较短。

为了增强催化剂的分散度和加氢活性，80 年代后期以来，各大石油公司又开始竞相研究开发均相催化剂的渣油悬浮床加氢技术。均相催化剂在反应过程中都是以金属微粒及其硫化物的形态存在，分散度高。在反应过程中添加均相催化剂的量虽少，但加氢活性却很高。已开发出的均相催化剂有 Exxon 公司申请的 US4226742、US4134825 专利中涉及的环烷酸盐或脂肪酸盐，专利 CA2004882 提出的多羰基钴或钼、镍、铁等羰基金属化合物，Texaco 公

司在专利 US4125455 提出的  $C_{7\sim 12}$  脂肪酸钼或钨催化剂， IFP 专利 US4285804 中提出用环烷酸钼与环烷酸钴配合作催化剂， Chevron 公司申请的 US4557821、US4710486、US4762812、US4824821、US4857496、US4970190 专利涉及的钼酸铵水溶性催化剂。但是，均相催化剂的吸附能力较弱，也不能有效阻碍中间相凝聚成大颗粒，使生成的焦炭和从沥青质、胶质上脱除的金属很容易发生聚沉，不能被流体有效携带出装置，结果造成反应器结焦，使装置稳定运转的时间仍较短。

针对上述现有技术所存在的问题，本发明的目的是提供一种重质烃类进料加氢改质的方法，实现渣油悬浮床加氢在运转过程中不生焦或少生焦，延长其工艺装置的运转寿命。

为了改进现有的渣油悬浮床加氢工艺，本发明从两种类型催化剂在反应中的主要功能出发，提供了一种双催化剂（或添加剂）的渣油悬浮床加氢工艺，即在渣油悬浮床加氢工艺中同时使用固体粉末催化剂（或添加剂）和均相催化剂（包括油溶性或水溶性催化剂），且不同的催化剂从反应器不同的部位进入。

本发明的目的是通过以下方法来实现的：将均相催化剂（油溶性或水溶性催化剂）首先与重质烃类原料、氢气混合进入加热炉，加热到悬浮床反应器所需的温度后以上流的方式进入反应器进行临氢热裂化反应，而固体粉末催化剂（或添加剂）则从反应器顶部和底部之间某部进入反应器，与均相催化剂共同完成渣油的转化反应。

所述固体粉末催化剂（或添加剂）进入反应器的位置可以是反应器顶部和底部之间任一部位，但为了充分发挥两类催化剂的协同作用，最好是从距



反应器底部 1/4-3/4 反应器总长的位置注入，与向上移动的油气及均相催化剂接触，以吸附在反应中生成的渣油大分子自由基并进行加氢，抑制其继续缩合生成焦炭。当然所述固体粉末催化剂也可以在以上所述加入位置范围内的多个部位加入，例如可以是 1-4 个部位，这就需要根据原料、反应器等具体情况而定。一般说来，为了操作方便及简化装置，只需从一个部位加入即可。

本发明所述的均相催化剂，包括一切适于渣油悬浮床加氢的油溶性催化剂和水溶性催化剂，例如，油溶性催化剂有将铁化合物和煤粉在油中磨碎所制成的铁—煤糊状催化剂，水溶性催化剂如磷酸钼水溶液催化剂，Mo、Ni、P 水溶性催化剂等。本发明优选使用水溶性催化剂。均相催化剂的添加量以反应器重质烃类进料总重计，一般为 0.01-1.0%，最好为 0.01-0.1%。

所述的固体粉末催化剂或添加剂是任何适用于渣油悬浮床加氢转化的固体粉末催化剂或添加剂，如 Co、Mo 或 Ni 的硫化物沉积在氧化铝或硅铝载体上的催化剂、褐煤粉、高度粉碎的硫化钒粉末等。本发明优选使用废加氢催化剂，如渣油加氢所使用过的加氢脱金属、加氢脱硫、加氢脱氮等催化剂或其它馏分的加氢精制、加氢裂化催化剂。这类固体粉末催化剂或添加剂的颗粒大小最好能满足如下条件：即至少 50%（重）的颗粒直径小于  $45\mu\text{m}$ ，最好小于  $10\mu\text{m}$ ，添加量为 0.01-4.0%（以总液体进料重量计）。固体粉末催化剂是由烃类进料携带进入反应器，所述的烃类进料包括悬浮床装置生成油中的未转化油、焦化蜡油、脱沥青油、劣质回炼油（如重油、澄清油或油浆）等，它不仅起携带催化剂作用，还起急冷油作用，其注入量由反应器的温度和反应的程度决定。根据反应的程度还可以随固体催化剂补入氢气。

本发明所述的悬浮床反应器中反应温度一般为  $300^{\circ}\text{C} - 600^{\circ}\text{C}$ ，最好为  $400^{\circ}\text{C} - 500^{\circ}\text{C}$ ；平均液时体积空速为  $0.1 - 2\text{h}^{-1}$ ，最好为  $0.3 - 1.5\text{h}^{-1}$ ；氢油体积比为  $100 - 2000$ ，最好为  $300 - 1500$ ；反应压力为  $6.0 - 20\text{MPa}$ ，最好为  $8.0 - 15\text{MPa}$ 。

以上所述的平均液时体积空速是指：进入反应器的液相原料油总体积与反应器有效反应段容积之比。

所述渣油的转化反应生成的总油气和带炭催化剂的混合物，由反应器出来后进入气液固三相分离器，有效的分离含氢气体、液体油相、固体催化剂相。

上述分离出的含氢气体可进入洗气装置、提纯装置，净化后的氢气再循环回反应系统；分离出的液体油相，可进入下游精制或转化装置继续加工；分离出的固体催化剂相，可以直接返回反应器或经过必要处理后，如粉碎，再返回反应器，也可以运出装置用作他用，如冶金、水泥、炼铝。

本发明适用于常渣与减渣的加氢转化，尤其适用于高金属、高残炭、高稠环物质、高氮含量的渣油加氢处理。

与现有技术相比，本发明的特点是：本发明通过原料油首先和加氢活性较强的均相催化剂接触进行加氢反应，以使烃类原料尽可能少的生成渣油大分子自由基（焦炭前身物），从而减少了渣油临氢热裂化的生焦量。反应进行到一定程度，加入固体粉末催化剂，吸附渣油大分子自由基并将其加氢，抑制它们聚合沉降和缩合生焦。两种类型催化剂的协和作用，实现了渣油悬浮床加氢在运转过程中不生焦或少生焦，延长了其工艺装置的运转寿命。

为进一步说明本发明诸要点，列举以下实施例。

## 比较例 1~2 与实施例 1~4

本试验主要考察使用均相催化剂、固体粉末催化剂单独使用与本发明均相催化剂和固体粉末催化剂同时使用的悬浮床工艺的不同。以公开专利 CN1045307C 中实施例 9 所制备的催化剂为本试验的均相催化剂, 该催化剂为水溶性催化剂, 其含 Mo 为 5.6w%、Ni 为 0.7w%、P/Mo 原子比为 0.087, 单独添加该催化剂时的量为 0.05w% (以液体进料总重量计)。本试验中的固体粉末催化剂是抚顺石油化工研究院研制, 齐鲁石化公司第一化肥厂生产的脱硫催化剂 ZTS-01, 已在固定床渣油加氢装置上使用过, 其物化性质见表-1, 该废催化剂的粒度为 5~15  $\mu\text{m}$ , 单独添加该催化剂时的量为 3w% (以液体进料总重量计)。同时添加两种类型催化剂时, 均相催化剂的添加量为 0.03w% (以液体进料总重量计)。本试验均在连续试验装置上进行渣油悬浮床加氢反应。操作条件和反应结果见表-2。

表-1 ZTS-01 催化剂物化性质

	新鲜催化剂	废催化剂	分析方法
孔容, ml/g	0.396	0.146	低温氮吸附法
比表面积, $\text{m}^2/\text{g}$	201	95	低温氮吸附法
堆积密度, g/ml	0.88	1.305	量筒法
Ni, w%	6.7	7.7	等离子光谱
Mo, w%	15.57	15.67	等离子光谱
V, w%	0	0.05	等离子光谱
C, w%	0	17.20	碳氢氮-氧快速分析法
S, w%	0	6.62	管式炉法 (GB387-64)

表-2 反应操作条件与反应结果

12

比较例与实施例	比较例 1		比较例 2	
催化剂	均相催 化剂	固体粉末 催化剂	均相催 化剂	固体粉末 催化剂
反应温度, °C	410	410	430	430
空速, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0
氢压, MPa	8.0	8.0	10.0	10.0
氢油比	800	800	800	800
反应结果				
生成油含焦量,w%	0.43	0.37	0.35	0.29
AGO 产率	28.2	30.5	34.2	37.8
VGO 产率	31.1	29.1	36.7	33.2

续表-2 反应操作条件与反应结果

比较例与实施例	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4
催化剂	均相催化剂和固体粉末催化剂同时使用			
反应温度, °C	410	430	450	460
空速, h <sup>-1</sup>	1.0	1.0	1.2	1.5
氢压, MPa	8.0	10.0	14.0	15.0
氢油比	800	800	1000	1200
固体催化剂加入位置	1/4	1/2	3/4	3/4
固体催化剂的加入量%	0.1	0.5	1.0	1.2
反应结果				
生成油含焦量,w%	0.02	0.03	0.05	0.07
AGO 产率	29.2	34.5	45.2	48.8
VGO 产率	32.1	37.3	42.7	44.2